第 27 卷 第 5 期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.5
2015 年 9 月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2015

经验交流

挤压镁牺牲阳极缺陷及对策

侯军才

陕西理工学院材料科学与工程学院 汉中 723003

摘要: 分析镁阳极挤压工艺参数控制要点,对挤压镁阳极的表面质量缺陷、钢芯不居中、形状偏差大、尺寸超差、电化学性能不合格等缺陷的形成机理进行分析,并提出相应的解决措施。通过优化挤压工艺参数、严格控制熔铸工艺、严格控制挤压坯外圆直径的误差、采用合适的均匀化退火工艺,可有效避免挤压阳极缺陷形成。

关键词: 挤压比 挤压速度 挤压温度 电化学性能

中图分类号: TG174.1, TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)05-0514-05

1 前言

Mg具有比强度高、良好的减震性和电磁屏蔽性能,广泛用于交通工具的制造业中[1-3]。同时,镁牺牲阳极驱动电位较大、单位质量输出电流较大,适用于电阻率较高的土壤环境,同时表面难以形成有效的保护膜、腐蚀产物容易脱落,广泛用于钢、铁构件的防护工程中[4,5]。镁牺牲阳极材料的用量在镁合金制品中占有较高份额。根据牺牲阳极电位可分为高电位镁牺牲阳极和低电位镁牺牲阳极。根据生产工艺镁牺牲阳极又分为铸造镁牺牲阳极和挤压镁牺牲阳极。

挤压镁牺牲阳极的截面形状分为矩形和圆形两种。挤压镁阳极的力学强度较高,可砸入地下对刚、铁构件进行保护[6]。经过挤压变形后,阳极的晶粒明显细化,杂质相分布均匀,致使阳极的腐蚀均匀,减少不均匀腐蚀引起的大块脱落造成的质量损失,提高阳极的电流效率[7]。挤压变形使阳极的组织致密化提高了其电流效率。

为防止镁合金的燃烧,镁合金的挤压温度较低。镁合金的塑性较差,难于塑性变形,使得镁合金的挤压速度须控制在较低水平[8-10]。挤压镁牺牲阳极中嵌有低碳钢钢芯,使模具设计复杂化。工程应用中多数镁阳极的电流效率不合格,阳极电流效率不合格产生的施工成本远高于阳极材料本身成本[11]。镁阳极挤压过程中必须严格控制工艺参数,否则容易产生缺陷,显著降低阳极电流效率。本文针对圆棒状镁牺牲阳极生产过程中容易出现的缺陷进行分析,并提出相应的防止措施,为工程应用提供技术参考。

2 挤压镁阳极的工艺参数控制要点

2.1 挤压温度

在镁合金的挤压工艺中,制品的挤压温度是重要的工艺参数。挤压温度与合金的种类和制品的形状有关[12,13]。制品的形状越复杂,要求挤压过程中镁合金的流动性较好。否则,难以获得形状和尺寸完整的制品。金属材料热加工过程中,粘度越低,流动性越好。而金属材料的粘度与应变率成反比,与温度成正指数关系。因而,提高挤压温度可显著提高金属材料的塑性流动能力。但是,挤压温度过高容易使镁合金过烧而晶粒粗大,致使其塑性变形能力显著降低,进行塑性加工时容易产生严重的热裂纹。镁阳极基体晶粒粗大,易使杂质相分布不均匀,致使镁阳极产生严重的不均匀自腐蚀,显著降低其电化学性能。若再增大加热温度,易导致镁合金燃烧。为防止镁合金燃烧,镁合金的挤压温度不能超过 470 ℃。合金在挤压成型过程中,热塑性金属发生粘性耗散产生大量的热量。在挤压成型过程中摩擦力做功,产生一定的摩擦热。镁合金容易发生热裂,较高的挤压温度使热裂的可能性显著提高。因而,制定挤压温度时应考虑塑性变形、摩擦力做功产生的热量以及挤压过程中的散热因素,防止镁合金发生热裂。高电位挤压镁牺牲阳极为M1C镁阳极(Mg-Mn 牺牲阳极)。低电位挤压镁牺牲阳极包括AZ31镁牺牲阳极和AZ63镁牺牲阳极。AZ63镁牺牲阳极中含有低熔点的Mg-Zn相容易产生热裂纹。因而,挤压AZ63低电位镁牺牲阳极时应严格

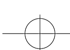
定稿日期: 2015-06-04

基金项目: 陕西省教育厅基金项目(12JS034)和陕西省科技厅基金项目(2011JE009) 资助

作者简介: 侯军才,男,1980 年生,博士

通讯作者: 侯军才,E-mail:teddy0719@126.com,研究方向为镁牺牲阳极的研制和金属材料腐蚀机理

DOI:10.11903/1002.6495.2015.170



控制挤压温度。

2.2 挤压比

挤压过程中坯料的变形程度可用挤压比 G 表示,如式1所示。不同种类的镁牺牲阳极的挤压比不同。与AZ31镁合金相比,M1C镁阳极的力学性能较低,应选择较低的挤压比,一般应为7~8。而一般镁合金的挤压比在10∶1~100∶1之间。翟秋亚等[14]研究表明,对于AZ31镁合金当挤压比小于16时,与铸态组织相比,晶粒明显细化;挤压比大于16时,晶粒细化程度增大,但趋于平缓。若挤压比过大,M1C镁阳极棒弯曲非常严重,表面成鱼鳞状。同时,挤压比过大时,镁阳极棒难于被挤压成形,表面容易产生裂纹。而挤压比过小,镁阳极棒的表面质量较差,难于形成阳极的完整几何形状。

$$G = \frac{A_0}{A_1} \tag{1}$$

式中,A_0为挤压变形前坯料的横断面积 (mm^2),A_1为挤压变形后坯料的横断面积 (mm^2)。

2.3 挤压速度

挤压速度应根据合金的种类、热处理状态、毛坯尺寸、挤压方法、挤压力、挤压制品截面形状复杂程度、挤压温度、模孔的数目、润滑的方式等因素进行选择。选择挤压速度应遵循的原则为:在保证挤压制品不产生表面缺陷如裂纹、毛刺、扭拧、波浪变形等的前提下,且挤压力在挤压机容许范围内时,挤压速度越快越好。

当挤压速度增大时,材料的应变率增大,使合金的粘度降低,流动应力随之显著降低。挤压速度再增大时,变形过程中合金的加工硬化速度明显大于再结晶软化的速度,致使塑性材料的流动应力不但不减小,反而显著增大。

挤压速度过低时,挤压困难;过高时造成阳极表面发黑,有可能出现裂纹。对于同一种合金,中空型材的挤压速度应为实心型材的1/3~1/5。而挤压镁阳极中含有钢芯,其挤压速度应比实心的型材显著降低。对于力学性能较低的M1C镁阳极挤,其挤压速度应控制在4.7~5.8 m/min。AZ31和AZ63镁阳极的挤压速度应控制在2.8~3.4 m/min。

2.4 润滑条件

镁合金的挤压过程中,为减小镁合金塑性流体与挤压筒、凹模之间的摩擦系数,防止粘连模具,减小塑性材料的流动阻力,须采用润滑剂。采用润滑剂后,润滑剂在模具表面形成隔热层,降低热冲击作用,提高模具寿命。镁合金的挤压成型过程中可采用石墨基润滑剂、动物油脂。但采用石墨基润滑剂时,润滑剂容易残留在镁牺牲阳极上,增大镁阳极中阴极相的数目和面积,使阳极的自腐蚀更严重,从而显著降低阳极的电化学性能。挤压过程中可采用猪油进行润滑,润滑后并不会在阳极表面残留。

3 挤压镁阳极的缺陷

挤压镁牺牲阳极广泛应用于钢铁构件的保护。工程中除要求挤压镁牺牲阳极的电化学性能满足ASTM标准以外,对挤压镁阳极的表面质量、形状和尺寸偏差进行严格的规定。

3.1 表面质量缺陷

表面质量:色泽均匀乳白,或有轻微的浅黄色,不允许有严重的氧化黑色及色差;不允许有裂纹、渣眼、气泡、层皮;允许阳极存在不多于4处的白斑,且每处的面积不大于15 mm^2。

3.1.1 *色差*　　镁棒表面发黑,此类缺陷的产生是由于镁阳极过热所导致的,如图1所示。当挤压速度过快时,塑性变形过程产生较多的热量;挤压温度过高容易产生此类缺陷。当采用合适的工艺参数时,镁阳极棒表面应色泽均匀乳白,或有轻微的浅黄色。镁阳极挤压过程中,承受较高的变形温度,致使阳极的晶粒容易长大,镁阳极产生严重的自腐蚀,显著降低阳极的电化学性能。

3.1.2 *层皮*　　挤压后阳极表面翘起一层皮,具有明显的分层特征,如图2所示。阳极坯料去皮不

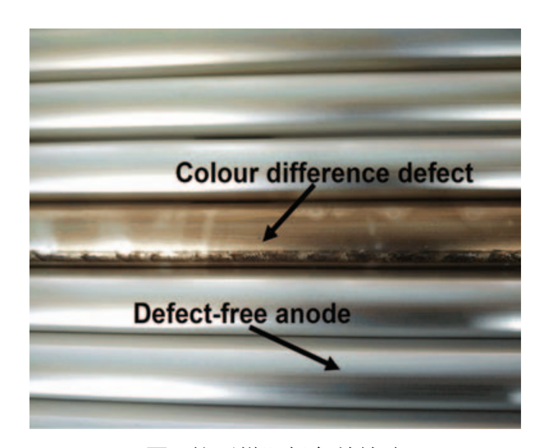
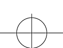


图1 挤压镁阳极色差缺陷



图2 挤压镁阳极层皮缺陷



彻底，使坯料表面残留连续分布的熔剂夹杂。熔剂夹杂和镁阳极变形不一致而产生层皮缺陷。当熔剂含量高时变形能力极差致使阳极表面伴随开裂现象，如图2所示。若挤压模具中残留有少量的镁合金也形成层皮缺陷。应严格控制坯料表面夹杂缺陷大小，及时清理模具中的残留镁合金。

3.1.3 渣眼　镁棒表面存在内含式杂质夹渣。此类缺陷为严重的质量缺陷。因为夹渣物能与镁阳极形成电偶对，致使镁阳极发生严重的不均匀的自腐蚀，显著降低阳极的电化学性能。

3.1.4 气泡　因挤压镁锭组织不致密而产生的缺陷如缩孔、疏松，在镁棒表面出现气泡，沿直线方向排列。气泡的出现容易使镁阳极在使用的过程中产生严重的缝隙腐蚀，致使镁阳极发生严重的不均匀的自腐蚀，从而显著降低阳极的电流效率。

3.1.5 针眼　在镁棒表面直线排列细小眼，沿小眼周围颜色发黑，形成黑斑。这类缺陷本质上是气孔缺陷。此类缺陷也致使镁阳极产生严重的自腐蚀，显著降低镁阳极的电流效率。消除此类缺陷可在挤压前对坯料进行开槽处理，以达到排气的目的。

3.1.6 白斑　因挤压镁棒直径偏小，挤压比偏大，塑性流动不充分，致使在镁棒表面出现亮的斑点，呈片状，无规则分布。这种亮斑容易发生氧化而成为阴极相，致使镁阳极发生严重的自腐蚀降低其电化学性能。消除此类缺陷应提高挤压温度或降低挤压速度。

3.1.7 裂纹　镁合金挤压过程中产生的裂纹多为热裂纹，有氧化色。镁阳极中的裂纹分为连续裂纹和夹杂物引起的裂纹，如图3所示。坯料的去皮可采用车床去皮和剥皮机去皮。当阳极的材质较软时如M1C镁合金，不宜采用剥皮机去皮，而只能采用车床去皮。而采用车床去皮时难于去除阳极较深处的熔剂缺陷，坯料的表面质量如图3a所示。采用此种表面质量的坯料挤压过程中，熔剂夹杂严重处变形能力很差致使阳极被挤裂，如图3c图。

在镁棒表面存在连续裂纹如图3c图。镁合金中容易产生低熔点共晶相，较大内应力易造成其拉裂。挤压速度快时或挤压温度过高阳极内部产生较大的内应力，容易形成热裂纹。此外，热裂纹的形成与阳极材料的种类相关。对于含有较多低熔点相的AZ63镁合金更容易产生此类缺陷。

3.1.8 飞边毛刺　由于挤压速度过大，阳极的挤压力较大，致使阳极的塑性变形过程挤出较多的金属。消除此类缺陷，应适当降低挤压速度或对模具进行良好的润滑。

3.1.9 表面划伤　阳极表面残留有与阳极长度方向平行的条纹，较为粗糙。此类缺陷与模具空刀槽和坯料质量有关。当坯料中含有较多的低熔点相时，挤压过程中低熔点相被熔化，在挤压力作用下，在阳极表面形成粗糙的纹路，如图4所示。模孔出口处一般设有空刀槽，在于阳极棒被挤出模孔后不再受阻，以防止划伤阳极的外表面。若阳极棒表面被划伤，应检查模孔处是否有空刀，空刀处是否有异物堵塞。

3.2 钢芯不合格

3.2.1 钢芯形状偏差较大　模具中心磨损，造成镁棒钢芯偏离中心，有碍焊接。而且钢芯偏心，使钢芯过早露出镁阳极，致使钢芯与镁阳极形成电偶对，增大镁阳极的自腐蚀。挤压过程中应选择合适的润滑剂，减小模具的磨损。表1为镁阳极容许的钢芯同轴度偏差。

3.2.2 无芯　挤压过程钢芯断开，造成部分镁







图3 镁阳极中裂纹缺陷: (a) 表面质量较差的坯料, (b) 夹杂物引起的裂纹, (c) 连续裂纹

棒无钢芯。挤压过程中塑性材料的流动阻力过大，致使钢芯受较大内应力而发生折断。因而，应适当降低挤压速度、提高挤压温度以及对钢芯进行良好润滑。

3.3 尺寸精度低

3.3.1 挤压尺寸　模具尺寸不合格，致使阳极棒直径超差。挤压棒的尺寸是由模孔的定径带控制的。若模孔的定径带长期使用或缺少良好的润滑造成阳极棒的尺寸超差。

圆棒状镁阳极的截面尺寸包括阳极棒外圆直径 D_1，钢芯直径 D_2。棒状镁阳极多用于热水器的保护，阳极棒通过螺纹与阳极帽连接，放置于热水器的内胆中工作。阳极棒直径超差增大，使后续机加工的工作量增大，并且造成原材料的浪费，致使生产成本增大。表2为某企业圆棒状镁阳极的直径的容许偏差。

镁阳极棒安装在热水器中对内胆进行保护。因而需规定阳极棒长度的容许误差，否则影响阳极的安装。表3为圆棒状镁阳极的长度误差。

3.3.2 滑丝　车螺纹过小或螺帽螺纹内径过大，或上帽用力过大，造成滑丝。若螺纹与阳极棒密封不严，造成螺纹与阳极棒之间进水，致使阳极棒和螺母形成电偶对发生腐蚀，造成阳极棒发生严重的自腐蚀，致使其使用寿命显著缩短。

3.4 形状偏差大

钢芯硬度过高，与镁的收缩比有差别，造成镁锭弯曲严重。镁阳极挤压后应进行矫直。矫直后手触产品表面无明显凹凸。镁阳极弯曲度测量时将阳极棒放置在测量平台上，测量棒体与平台的间隙最大值，如图5所示。矫直后产品的直线度为每300 mm不大于0.5 mm。

3.5 电化学性能不合格

ASTM 标准和国标 GB/T 17731—2004 均要求挤压镁阳极的电流效率大于50%，开路电位高于 $-1.68\ V_{SCE}$。镁阳极的开路电位越高，对刚铁构件的驱动电位越大。因而，工程上习惯将阳极开路电位越负称为开路电位越高。在镁阳极的挤压成型中，阳极棒承受较高的温度，致使阳极晶粒异常长大，致使阳极的电流效率急剧降低。若阳极的挤压比过小，阳极的塑性变形程度较小，致使阳极的晶粒细化不明显、内部的缩孔、疏松缺陷焊合率低，阳极棒表面存在内凹、气泡、渣泡等缺陷，易导致阳极棒的电流效率、开路电位不合格。

4 挤压镁阳极缺陷的防止措施

4.1 严格控制坯料的铸造质量

严格控制铸造坯料的杂质含量尤其是对电化学性能影响较大的Fe、Ni、Cu、Si、Al的含量，如表4所示。坯料去皮阶段应严格控制夹杂、冷隔、缩孔等铸造缺陷的尺寸。允许有直径不超过3 mm，深度不超过1.5 mm的气孔、冷隔，但其数量不应超过3处(可允许有洁净的缺口)。不允许有任何肉眼可观察到的氧化夹杂，熔剂夹杂和允许有3处不超过10 mm²松散孔。

4.2 严格控制坯料的外圆直径

坯料的直径应控制在Φ(92±0.5) mm，如果坯料

表2 圆棒状镁阳极直径容许偏差

D_1 / mm			D_2 / mm
10~18	18~30	30~80	
0~0.3	0~0.4	0~0.5	±0.04

表3 圆棒状镁阳极长度容许偏差

(mm)

75~610	610~4000	4000~9000	＞9000
0~4	0~6	0~8	0~10

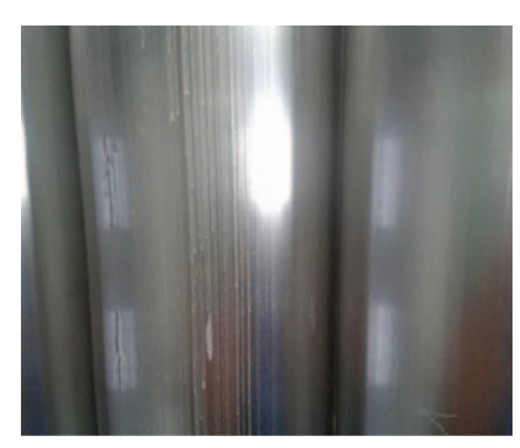


图4 镁牺牲阳极表面划伤缺陷

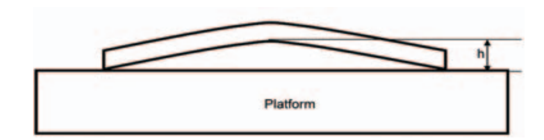


图5 镁阳极弯曲度测量示意图

表1 镁阳极容许钢芯同轴度偏差

直径 D, mm	12~33	33＜D＜40	40＜D＜50	50＜D＜60	60＜D＜70	70＜D＜80	80＜D＜100	100＜D＜120	120＜D＜150
同轴度	0.6	0.9	1.2	1.4	1.8	2.0	2.4	3.0	3.6

表4 镁阳极的化学成分 (质量分数,%)

牌号	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
AZ31B	2.6~3.4	0.75~1.2	0.25~0.8	≤0.0018	≤0.004	≤0.0009	≤0.0025
AZ63B	5.3~6.7	2.5~3.5	0.15~0.6	≤0.0018	≤0.004	≤0.0009	≤0.0025
M1C	≤0.009%	≤0.05%	0.58~1.10	≤0.01%	≤0.01%	≤0.0009%	≤0.006%

直径超差使挤压筒受到更大的挤压力，对挤压筒的使用不利；坯料与挤压筒的摩擦力变大，摩擦热量增大有可能使镁阳极产生热裂，摩擦力增大也使阳极的表面质量变差，显著降低镁阳极的电流效率。

4.3 制定合理的均匀化退火工艺制度。

通过合适的均匀化退火工艺能够消除坯料的化学成分偏析，改善材料的塑性，降低阳极变形抗力，增大材料变形程度，细化晶粒。对于容易产生低熔点相的AZ63镁阳极，均匀化退火能够有效使低熔点相溶解或减少到最低，显著降低阳极的热裂倾向。

4.4 优化挤压工艺参数

镁阳极的挤压过程中模具和挤压筒需要预热，防止坯料快速冷却而产生裂纹或使挤压变形困难。通过优化试验确定最佳的挤压工艺参数如挤压比、挤压温度、挤压速度、润滑、模具和挤压筒的预热温度使阳极棒的晶粒细小，无表面缺陷，阳极棒的形状和尺寸合格。

参考文献

[1] 沈骏, 颜银标, 任豪. 多向挤压对AZ80镁合金组织与性能的影响 [J]. 有色金属工程, 2014, 4(6): 5

[2] 张保丰, 王利国, 关绍康等. 添加硅钙合金对AM60镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2012, 33(11): 24

[3] 徐小洁, 关绍康, 王利国等. 生物医用镁锌钇钕合金热变形行为的研究 [J]. 稀有金属材料, 2014, 43(1): 147

[4] 侯军才, 张秋美. 高电位镁牺牲阳极研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 81

[5] 巢国辉, 黎文献, 余琨等. 镁基牺牲阳极腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(2): 98

[6] 侯军才, 张秋美. Mg-Mn高电位牺牲阳极的腐蚀行为 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(10): 886

[7] Kim J G, Joo J H, Koo S J. Development of high-driving potential and high-efficiency Mg-based sacrificial anodes for cathodic protection [J]. J. Mater. Sci. Lett., 2000, 19(9): 477

[8] 尹向红. 镁合金型材挤压模具设计与工艺研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2006

[9] 陆国桢, 王强, 张治民等. 镁合金挤压成形技术的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2012, 41(12): 86

[10] 王超. 挤压态AZ31镁合金的预处理及恒应变速率下的压缩超塑性研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2009

[11] May T F. Magnesium anodes—a quality crisis? [J]. Mater. Perform., 2004, (1): 1

[12] 丁文江. 镁合金科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2006

[13] 梁书锦, 王欣, 刘祖岩等. AZ31镁合金不同温度挤压后组织性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1276

[14] 翟秋亚, 王智民, 袁森等. 挤压变形对AZ31镁合金组织和性能的影响 [J]. 西安理工大学学报, 2002, (3): 254

